

# Simulación de estudio reológico de solución polimérica de carboximetil celulosa\*

Claudia Lizeth Hernández Ramírez<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*M.C. de la Ingeniería con Orientación en Nanotecnología,  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica,  
Universidad Autónoma de Nuevo León*

---

## Abstract

El presente trabajo tiene como propósito explicar algunas de las propiedades más comunes de la *Carboximetil celulosa (CMC)*; Además de simular el comportamiento de la viscosidad contra la tasa de corte de la CMC a diferentes temperaturas, adaptarlo a un modelo reológico y graficar.

Los datos obtenidos son simulados y *no* deberán tomarse como verdaderos. El propósito de este trabajo es meramente *académico*.

*Keywords:* reología, tasa de corte, viscosidad, carboximetil celulosa.

---

## 1. Introducción

La carboximetil celulosa (CMC) es un polímero biocompatible cuyo proceso de síntesis consiste en modificar la macroestructura de la celulosa. La CMC es ampliamente utilizada en las industrias de alimentos y farmacéutica. En este trabajo se evalúa el comportamiento reológico de soluciones poliméricas de CMC, en función de la tasa de corte y de la temperatura.

La reología es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de la materia. Sus aplicaciones abarcan diversas industrias, como la farmacéutica, del ramo alimenticio, procesamiento de polímeros, pinturas, adhesivos, lubricantes, y cosméticos, entre otras[1–4]. Siendo la relación estructura-propiedades del material uno de los aspectos más importantes para estas industrias. En este sentido, las propiedades reológicas de interés son la viscosidad y la elasticidad. Sin embargo, para muchos procesos industriales relacionados con materiales poliméricos, las mediciones experimentales de la viscosidad, así como su control es de suma importancia, puesto que dicha propiedad es una medida relativa de todas las fuerzas que se oponen al flujo. En la industria de los polímeros, una práctica común es someter a dichos materiales a un proceso de flujo (deformación muy grande), lo cual se consigue llevando al polímero a temperaturas

---

\*Proyecto final: Simulación computacional de nanomateriales

superiores a su temperatura de transición vítrea o bien mediante la utilización de un solvente apropiado.

Bajo este escenario, y considerando que los polímeros tienen una macroestructura que se encuentra alejada del equilibrio termodinámico, el estudio reológico de los polímeros a través de mediciones experimentales de su viscosidad es fundamental para comprender y controlar su flujo. Sin embargo, son muchos los casos, en los que un incremento de temperatura en los polímeros, además de inducir un flujo, también promueven cambios irreversibles en su macroestructura (degradación térmica o química), por lo que esta alternativa debe descartarse. Por lo que disolver al polímero con un solvente apropiado es una práctica recurrente[5]. En solución, las interacciones que caracterizan a la macroestructura del polímero disminuyen considerablemente, favoreciéndose de esta manera el proceso de flujo, y macroscópicamente el polímero posee una apariencia líquida. Sin embargo, su comportamiento reológico por lo general no corresponde al de un comportamiento estrictamente del tipo newtoniano. Por lo anterior, es evidente la necesidad de caracterizar las propiedades reológicas de los polímeros en solución, particularmente para el caso en el que las soluciones poliméricas se sometan a condiciones de esfuerzos cortantes, por ejemplo, durante el bombeo y el transporte a través de tuberías.

En la literatura existe una variedad de trabajos[6–10], en los cuales se describen los fundamentos teóricos requeridos para la interpretación de mediciones experimentales reológicas. A este respecto, los polímeros bajo estudio que son atractivos actualmente son aquellos que son biodegradables y/o biocompatibles. Particularmente aquellos polímeros que son derivados de la celulosa, el polímero más abundante en la naturaleza, ya que ofrecen potenciales aplicaciones en campos de la química, la biología y la medicina. Entre los diferentes tipos de polímeros derivados de la celulosa, resalta por su capacidad hidrosoluble la carboximetil celulosa (CMC). Este polímero biocompatible tiene una estructura macromolecular lineal (en forma de cadena) constituida de unidades repetitivas de glucopiranosas modificadas y unidas mediante enlaces covalentes

1. La estructura de la CMC le confiere importantes propiedades reológicas y de solubilidad en agua, que la hacen ideal para una amplia variedad de aplicaciones industriales, entre las que se encuentran como espesante, emulsificante y estabilizante. Dentro de sus aplicaciones más novedosas en medicina, destaca el uso de disoluciones en forma de geles en cirugías de corazón, torácicas y de córneas[11, 12].

## **2. Variables que modifican el valor de la viscosidad**

La viscosidad de las soluciones poliméricas puede afectarse significativamente por variables como la concentración de la solución, la tasa de corte o rapidez de deformación, la temperatura, la presión y el tiempo[1, 5, 7]. La viscosidad también puede ser afectada por el efecto de campos eléctricos o magnéticos, radiación UV o la humedad. El efecto de la concentración sobre la viscosidad es evidente, al aumentar la concentración de solvente la viscosidad disminuye, sin embargo, el efecto del resto de las otras variables antes mencionadas requiere

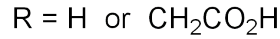
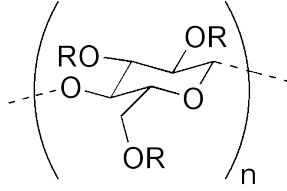


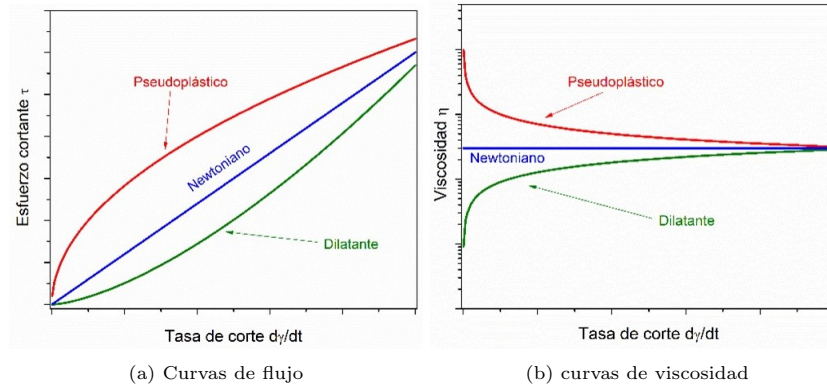
Figure 1: Estructura química de la carboximetil celulosa.

de una descripción con mayor detalle.

#### *El efecto de la tasa de corte*

La tasa de corte es un indicador de la rapidez con que se deforma la solución polimérica y tiene unidades de  $s^{-1}$ . Actualmente en el mercado existen equipos para medir la viscosidad en rangos muy amplios de la tasa de corte ( $10^4$ – $10^6 s^{-1}$ ), según sea la aplicación. Una vez obtenidos los resultados experimentales a temperatura y presión constantes del comportamiento reológico para una solución polimérica en particular, los cuales son la tasa de corte ( $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ ) y esfuerzo cortante ( $\tau$ ), lo que prosigue es representar la información en un gráfico o reograma, de manera que se pueda llevar a cabo un análisis minucioso. El reograma  $\tau$  vs  $\dot{\gamma}$  también conocido como curva de flujo, es el que se utiliza con mayor frecuencia y se presenta de manera esquemática en la figura 2. El principal reto para el análisis de estos reogramas consiste en identificar o construir la ecuación constitutiva que describa a dichos resultados experimentales[3], ya que dicha ecuación constituye el modelo reológico (físico o empírico) que se debe utilizar para la interpretación de los reogramas.

Figure 2: Representación esquemática en función de la tasa de corte.



Las curvas típicas de la figura 2a muestran la evolución del esfuerzo cortante

en función de la tasa de corte para tres comportamientos reológicos diferentes, y en la figura 2b se representan las viscosidades correspondientes para estos tres casos. En estos reogramas se resumen las propiedades de flujo de la muestra bajo estudio. La interpretación de las curvas de las figuras 2a y 2b permite clasificar a los diferentes comportamientos reológicos previamente mencionados:

- El comportamiento newtoniano corresponde a una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la tasa de corte. Se caracteriza por presentar un valor de viscosidad (pendiente del reograma correspondiente) constante e independiente de la tasa de corte, siempre y cuando el flujo sea laminar.
- El comportamiento pseudoplástico se identifica por un reograma cuya concavidad se torna hacia abajo en la figura 2a. Se caracteriza por presentar una disminución de la viscosidad a medida que aumenta la tasa de corte o rapidez de deformación, figura 2b.
- El comportamiento dilatante se identifica por un reograma cuya concavidad se torna hacia arriba en la figura 2a, lo cual se identifica en la figura 2b como un incremento de la viscosidad a medida que se incrementa la tasa de corte.

#### *El efecto de la temperatura*

El efecto que tiene la temperatura sobre la viscosidad es muy significativo, pequeñas variaciones de temperatura inducen cambios importantes en la viscosidad. En la figura 3 se representa de manera esquemática dicho comportamiento, siempre y cuando un aumento de temperatura no produzca la creación de nuevos enlaces covalentes en la estructura del polímero. La mayoría de las soluciones poliméricas experimentan una disminución de la viscosidad a medida que se incrementa la temperatura. La relación entre la viscosidad y temperatura es compleja y se ha demostrado que, es función de la estructura, la morfología y del tipo de interacciones físicas que se desarrollen entre el solvente y el polímero[13, 14]. La viscosidad de fluidos newtonianos y no-newtonianos en función de la temperatura se puede modelar de una manera muy aproximada mediante una ecuación de tipo Arrhenius:

$$\eta(T) = Ae^{\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

Donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $R$  la constante universal de los gases (8.314 J/mol-K),  $E$  es la energía de activación para que se dé el flujo y  $A$  una constante característica de la sustancia.

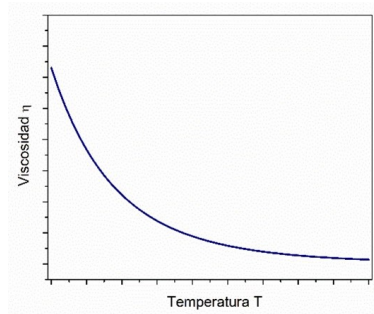


Figure 3: Representación esquemática de la viscosidad en función de la temperatura para una solución polimérica.

### 3. Desarrollo

Este proyecto fue desarrollado en *RStudio* y podrá encontrar el código completo en mi repositorio[15]. Comencé generando la tasa de corte que de igual forma que en la experimental, se tomaron 100 datos con un rango de 1:1000; Se definieron los valores de  $A$  y  $B$  y un rango de temperaturas que son las mismas que las que se utilizaron de forma experimental con la finalidad de tener con que comparar los resultados del programa. Se crearon dos ciclos **FOR**; uno para variar la temperatura y otro para el valor de  $n$ .

Listing 1: Segmento de código ciclos **FOR**.

```
Tasa de corte
tasadecorte = sort(runif(100, 1, 1000))
#Datos CMC
A = 1.2606
B = -0.0211
temperatura = c(22, 30, 40, 50) #C
nqty = 1:5 #Cuantas n
aok = max(nqty) * length(temperatura)

for (temp in temperatura) {
  for (inpote in nqty) {
    n = runif(1, 0, 1) #indice de flujo n<1 =
    pseudoplastico n>=1 Newtoniano
    visc = ((A + (B * temp)) * tasadecorte^n-1)
    tassadecorte = c(tasadecorte)
    tazadecorte = rep(tassadecorte, aok)
    resultado = c(temp, n, visc)
    nochidos = rbind(nochidos, resultado)
    names(nochidos) = c("Temperatura", "n", 1:100)
  }
}
```

Toda la información obtenida se almacenó en *data frames* para poder acomodar los datos de una manera apropiada. Posteriormente se crearon dos gráficas:

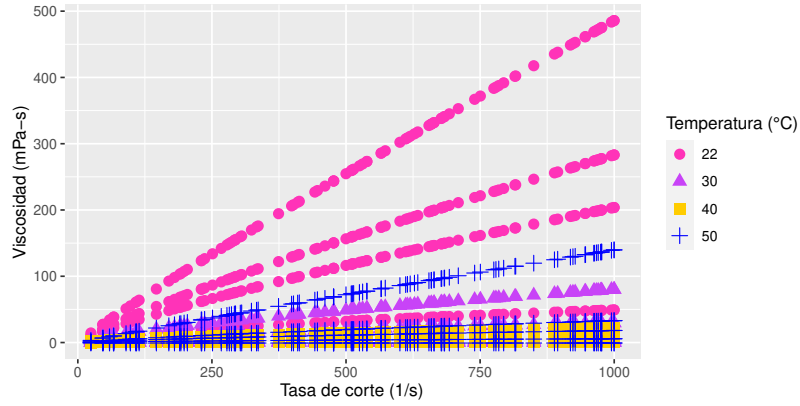
Listing 2: Segmento de código boxplot.

```
#BOXPLOT OK
karla$asTemperatura = as.factor(karla$asTemperatura)
ggplot(karla, aes(x = asTemperatura, y = asviscosidad,
                  fill = asTemperatura)) +
  geom_boxplot(alpha = 0.9) +
  labs(x = "Temperatura_(C)", y = "Viscosidad_(mPa-s)",
       fill = "Temperatura_(C)") +
  guides(fill="none")
```

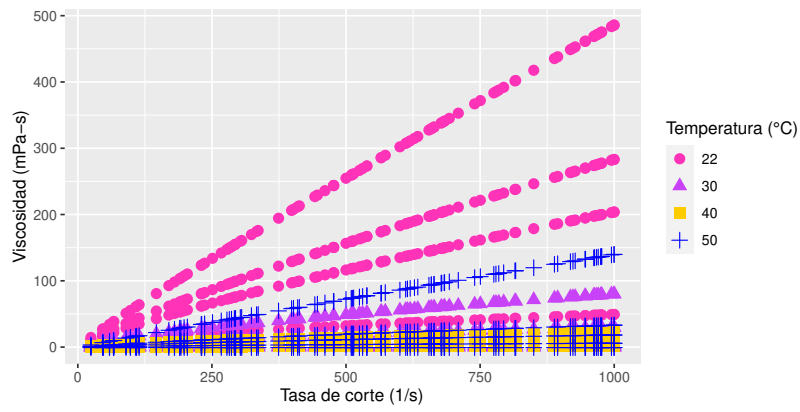
Listing 3: Segmento de código scatter plot.

```
#SCATTER PLOT OK
astringente$asTemperatura = as.factor(astringente$
asTemperatura)
ggplot(astringente, aes(x = asTasadecorte, y =
asviscosidad,
                      color = asTemperatura, shape =
asTemperatura)) +
  geom_point(size = 3) +
  scale_color_manual(values = cols)+
  labs(x = "Tasa_de_corte_(1/s)", y = "Viscosidad_(mPa-s)"),
  color = "Temperatura_(C)", shape = "Temperatura_(C)")
```

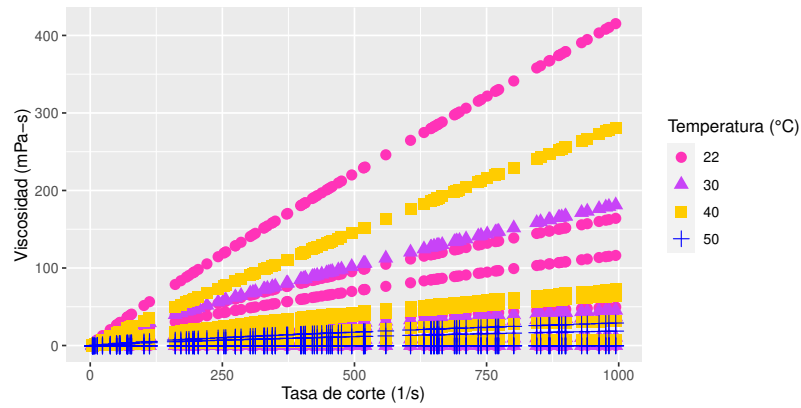
Figure 4: Reogramas de viscosidad vs tasa de corte para diferentes temperaturas.



(a) Prueba 1

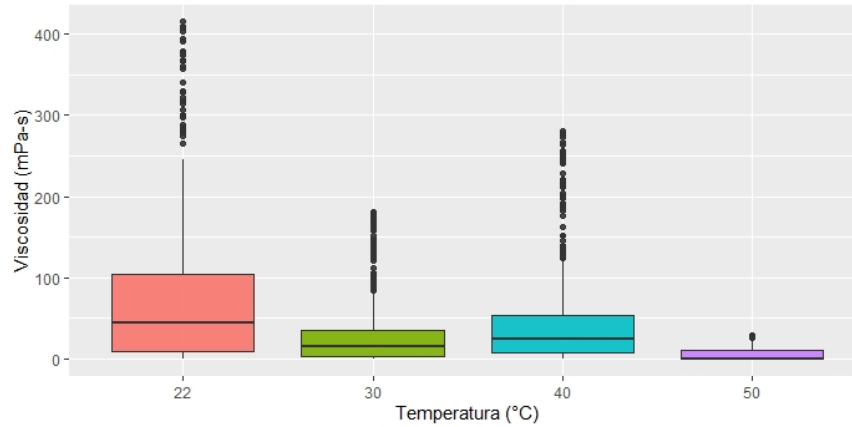


(b) Prueba 2

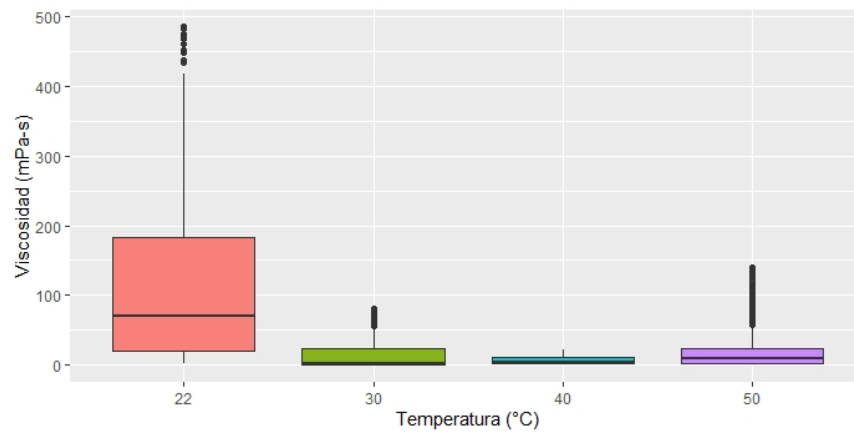


(c) Prueba 3

Figure 5: Boxplot de viscosidad vs tasa de corte para diferentes temperaturas.



(a) Prueba 1



(b) Prueba 2

#### 4. Estadística

Posteriormente apliqué pruebas estadísticas a mis datos. Como los resultados no fueron los esperados (lo comentaré en la sección de conclusión) agrupé mis datos de dos maneras; en base a la temperatura y en base al valor de  $n$ .

Listing 4: Segmento de código pruebas estadísticas agrupando por temperatura.

```
#Estadística tomando la Temperatura vs Viscosidad
tapply(astringente$asviscosidad, astringente$
      asTemperatura, shapiro.test)
kruskal.test(asviscosidad~asTemperatura, astringente)
pairwise.wilcox.test(astringente$asviscosidad,
                     astringente$asTemperatura)
```



```

astringente %>%
  group_by(asTemperatura) %>%
  summarise(
    partic = n() ,
    prom = mean(asviscosidad , na.rm = TRUE) ,
    desv_std = sd(asviscosidad , na.rm = TRUE) ,
    varianza = sd(asviscosidad , na.rm = TRUE)^2 ,
    mediana = median(asviscosidad , na.rm = TRUE) ,
    ranginter = IQR(asviscosidad , na.rm = TRUE)
  )

```

Listing 5: Segmento de código pruebas estadísticas agrupando por el valor de  $n$ .

```

#Estadística tomando la nvalue vs Viscosidad
tapply(astringente$asviscosidad , astringente$nvalue ,
  shapiro.test)
kruskal.test(asviscosidad~nvalue ,astringente)
pairwise.wilcox.test(astringente$asviscosidad ,
  astringente$nvalue)

astringente %>%
  group_by(nvalue) %>%
  summarise(
    partic = n() ,
    prom = mean(asviscosidad , na.rm = TRUE) ,
    desv_std = sd(asviscosidad , na.rm = TRUE) ,
    varianza = sd(asviscosidad , na.rm = TRUE)^2 ,
    mediana = median(asviscosidad , na.rm = TRUE) ,
    ranginter = IQR(asviscosidad , na.rm = TRUE)
  )

```

## 5. Estadística

Table 1: Resultados obtenidos de prueba de normalidad de Shapiro, temperatura.

K	W value	P value	¿Se acepta H0?
22	0.7766	$2.2 \times 10^{-16}$	no
30	0.7020	$2.2 \times 10^{-16}$	no
40	0.6941	$2.2 \times 10^{-16}$	no
50	0.7221	$2.2 \times 10^{-16}$	no

Table 2: Resultados obtenidos de prueba de normalidad de Shapiro,  $n$  value

K	W value	P value	¿Se acepta H0?
0.0395	0.8338	$3.13 \times 10^{-09}$	no
0.0464	0.8368	$4.00 \times 10^{-09}$	no
0.0524	0.8394	$4.94 \times 10^{-09}$	no
0.2138	0.8974	$1.07 \times 10^{-06}$	no
0.2169	0.8983	$1.18 \times 10^{-06}$	no
0.4218	0.9409	0.0002210	no
0.4384	0.9431	0.0003029	no
0.5937	0.9568	0.0024160	no
0.6016	0.9572	0.0025750	no
0.6234	0.9582	0.0030110	no
0.6316	0.9585	0.0031700	no
0.6600	0.9594	0.0036730	no
0.7220	0.9604	0.0043400	no
0.7231	0.9604	0.0043450	no
0.7316	0.9605	0.0043750	no
0.7494	0.9605	0.0043890	no
0.7727	0.9604	0.0043100	no
0.8216	0.9597	0.0038480	no
0.9068	0.9572	0.0025620	no
0.9443	0.9556	0.0019970	no

Table 3: Resultados obtenidos de prueba Kruskal-Wallis, temperatura.

Chi cuadrada	DF	P
649.72	3	$2.2 \times 10^{-16}$

Table 4: Resultados obtenidos de prueba Kruskal-Wallis,  $n$  value.

Chi cuadrada	DF	P
1659.30	19	$2.2 \times 10^{-16}$

Table 5: Diferencias entre grupos. Pairwise Wilcox, temperatura

””	22	3	4
30	$2.2 \times 10^{-16}$	””	””
40	$2.7 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-10}$	””
50	$2.2 \times 10^{-16}$	$2.2 \times 10^{-16}$	$2.2 \times 10^{-16}$

Table 6: Información individual de los datos, temperatura.

Carga	Participantes	Promedio	Desv. Std.	Varianza	Mediana	R. Intercuartil
22	500	75.80	91.30	8339.00	44.60	95.70
30	500	29.20	40.80	1666.00	14.50	31.50
40	500	45.70	59.70	3563.00	25.10	46.10
50	500	04.82	07.97	0063.50	-0.16	10.40

Table 7: Información individual de los datos, *n value*.

<i>n value</i>	Participantes	Promedio	Desv. Std.	Varianza	Mediana	R. Intercuartil
0.0395	100	-0.74	0.011	0.000128	-0.73	0.012
0.0465	100	-0.17	0.042	0.001760	-0.16	0.044
0.0525	100	00.07	0.061	0.003830	0.090	0.066
0.2140	100	-0.27	0.147	0.021600	-0.24	0.183
0.2170	100	-0.26	0.151	0.022900	-0.23	0.190
0.4220	100	06.75	2.690	7.260000	07.08	3.840
0.4038	100	04.70	2.040	4.150000	04.93	2.930
0.5940	100	21.40	9.950	99.00000	21.90	15.20
0.6020	100	28.80	13.40	179.0000	29.40	20.50
0.6230	100	25.90	12.40	153.0000	26.40	19.10
0.6320	100	17.80	08.73	76.20000	18.10	13.50
0.6600	100	10.10	05.30	28.10000	10.20	08.26
0.7220	100	15.30	08.30	68.90000	15.30	13.10
0.7230	100	62.70	32.40	1051.000	62.60	51.30
0.7320	100	34.20	18.00	325.0000	34.00	28.60
0.7490	100	38.30	20.50	420.0000	38.00	32.60
0.7730	100	86.00	46.30	2143.000	84.80	74.00
0.8220	100	92.20	51.70	2673.000	90.00	83.30
0.9070	100	202.0	120.0	14381.00	192.0	195.0
0.9440	100	133.0	81.70	6683.000	126.0	134.0

## 6. Resultados

Es evidente que a temperaturas menores la viscosidad toma un valor mayor y por el contrario, entre mayor sea la temperatura, la viscosidad tendrá un menor valor; Esto puede observarse en la figura 4; los puntos rosas que son a  $22^{\circ}\text{C}$  tienen una relacion lineal positiva. En la figura 5 podemos notar que los valores de viscosidad que se logran a altas temperaturas son notablemente menores. Y con las pruebas estadísticas podemos concluir que ni la temperatura ni el valor de  $n$  tienen un efecto significativo en la viscosidad.

## 7. Conclusión

Los resultados no fueron los esperados; a menores temperaturas la viscosidad debería ser menor (como está comprobado experimentalmente)[16]. Esta discrepancia la puedo atribuir a que los valores de  $n$  no estan correctamente calculados, solo están generados con *runif* cuando deberían estar calculados con una fórmula, en la práctica  $n$  debería tener valores menores a menor temperatura. Por otro lado, el calculo de la viscosidad requiere de mas fórmulas, sin embargo no fueron incluidas por fines de practicidad.

## 8. Comentarios personales

El desarrollo de este proyecto fue muy desafiante, ya que puse a prueba lo aprendido durante 6 meses de practicas semanales. Aunque estoy contenta con lo logrado, me gustaría seguir trabajando con este código con el fin de hacer un simulador que pueda servir y utilizarse en clases de licenciatura, lo tomaré como un proyecto secundario a mi tesis, asesorándome con expertos en temas de reología, polímeros y por supuesto programadores más experimentados.

## References

- [1] H. A. Barnes, A handbook of elementary rheology, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales (2000).
- [2] J. W. Goodwin, R. W. Hughes, Rheology for chemists - an introduction, Royal Society of Chemistry. (2000).
- [3] C. W. Macosko, Rheology: Principles, measurements and applications, Wiley-VCH. (1994).
- [4] A. Malkin, The state of the art in the rheology of polymers: Achievements and challenges, Polymer Science Series A. 51 (2009) 80–102.
- [5] I. Teraoka, Polymer solutions - an introduction to physical properties, Wiley-Interscience. (2002).
- [6] R. Bird, C. Curtiss, R. Armstrong, O. Hassager, Dynamics of polymeric liquids, Wiley. 2 (1987).

- [7] R. Larson, The rheology of dilute solutions of flexible polymers: Progress and problems, *Journal of Rheology*. 49 (2005) 1–70.
- [8] D. G. Díaz, J. Navaza, Rheology of aqueous solutions of food additives: Effect of concentration, temperature and blending, *Journal of Food Engineering*. 56 (2003) 387–392.
- [9] D. Picout, S. Ross-Murphy, Rheology of biopolymer solutions and gels, *Scientific World Journal* 3 (2003) 105–121.
- [10] M. A. Martins, E. E. G. Rojas, J. T. Romero, E. B. D. Oliveira, Rheological behavior of binary aqueous solutions of poly(ethylene glycol) of  $1500g \cdot mol^{-1}$  as affected by temperature and polymer concentration, *Journal of Chemical and Engineering Data* 58 (2013) 838–844.
- [11] Q. Garrett, P. A. Simmons, S. Xu, J. Vehige, Z. Zhao, K. Ehrmann, M. Willcox, Carboxymethylcellulose binds to human corneal epithelial cells and is a modulator of corneal epithelial wound healing, *Investigative Ophthalmology and Visual Science* 48 (2007) 1559–1567.
- [12] A. Kulikowska, I. Wasiak, T. Ciach., Carboxymethyl cellulose oxidation to form aldehyde groups, *Challenges of Modern Technology* 4 (2013) 11–18.
- [13] B. Al-Shammari, T. Al-Fariss, F. Al-Sewailm, R. Elleithy, The effect of polymer concentration and temperature on the rheological behavior of metallocene linear low density polyethylene (mllldpe) solutions, *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* 23 (2011) 9–14.
- [14] A. Benslimane, I. Mohamed, B. Bekkour, D. Hammiche, Thermal gelation properties of carboxymethyl cellulose and bentonite-carboxymethyl cellulose dispersion: Rheological considerations, *Applied Clay Science* (2016) 132–133 and 702–710.
- [15] C. Hernández, Repositorio claudia hernández, 2021. URL: <https://github.com/clauidiahr/Simulacion-AD2021/tree/main/Proyecto>.
- [16] C. L. H. Ramírez, J. G. P. Córdova, F. Y. R. Baltiérrez, E. R. Melo, Estudio reológico de soluciones poliméricas de carboximetil celulosa., *Pendiente de publicar*. (2019).